

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-123053

(43)Date of publication of application : 17.05.1996

(51)Int.Cl.

G03G 5/05
G03G 5/06
G03G 5/147

(21)Application number : 06-255017

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 20.10.1994

(72)Inventor : SOMA TAKAO
KITAMURA KO**(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE UNIT**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic photoreceptor excellent in wear resistance and resistance to repetitive use and less liable to deteriorate image quality with the lapse of time and to provide an electrophotographic device and an electrophotographic device unit.

CONSTITUTION: This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer on the electrically conductive substrate and contains particles of an inorg. compd. and a butadiene type electric charge transferring material in the surface layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3308730

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-20932

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.11.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



419960270096123053

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-123053

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/05	1 0 4 A		
	5/06	3 1 3		
	5/147	5 0 3		

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-255017	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月20日	(72) 発明者	相馬 孝夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	北村 航 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真装置及び電子写真装置ユニット

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性が優れ、繰り返し使用に対する耐久性に優れ、しかも経時による画質劣化が少ない電子写真感光体、電子写真装置及び電子写真装置ユニットを提供する。

【構成】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光体の表面層が無機化合物粒子及びブタジエン系電荷輸送材料を含有する電子写真感光体、電子写真装置及び電子写真装置ユニット。

1

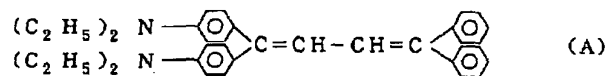
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光体の表面層が無機化合物粒子及びブタジエン系電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 前記無機化合物粒子が金属酸化物、金属硫化物または金属窒化物からなる請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記無機化合物粒子が酸化珪素及び酸化チタンから選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記無機化合物粒子の含有量が、表面層の全固形物に対して 0.5 重量%以上 30 重量%以下で



で示される化合物である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 表面層が無機化合物粒子及びブタジエン系電荷輸送材料を含有する電子写真感光体と、該感光体を帯電させる帯電手段と、帯電した該感光体に対し像露光を行ない静電潜像を形成する像露光手段と、静電潜像の形成された該感光体に対しトナーで現像する現像手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 8】 表面層が無機化合物粒子及びブタジエン系電荷輸送材料を含有する電子写真感光体と、該感光体を帯電させる帯電手段と、帯電した該感光体に対し像露光を行ない静電潜像を形成する像露光手段と、静電潜像の形成された該感光体に対しトナーで現像する現像手段を有することを特徴とする電子写真装置ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは長期の保存及び繰り返し使用による画質劣化の少ない、耐久性に優れ、高感度の電子写真感光体、この電子写真感光体を有する電子写真装置及び電子写真装置ユニットに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体においては、感光層を電荷発生層上に電荷輸送層を重ねた機能分離タイプのものが感度及び耐久性に優れるため一般に用いられている。このタイプの感光体において電荷輸送層は一般に電荷輸送材料とバインダ樹脂及び必要に応じた添加剤より構成されるが、高感度の電子写真感光体を得ようとする電荷輸送材料のバインダ樹脂に対する比率を高くする必要がある。

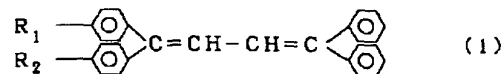
【0003】 しかし、電荷輸送材料のバインダ樹脂に対する比率を高くすると電荷輸送材料が結晶化し析出し易くなるという問題がある。すなわち、電荷輸送材料の濃度がバインダ樹脂に対して高い状態となっていると、時

2

ある請求項 3 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記ブタジエン系電荷輸送材料が下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、R₁ 及び R₂ はアルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミノ基を示す。) で示される化合物である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記ブタジエン系電荷輸送材料が下記式 (A)

【化 2】

間の経過、保存環境の温度、特定の物質付着などのきっかけにより電荷輸送材料が結晶析出してしまふ。その結果、画像形成した場合ポチなどの画像欠陥の原因となる。

【0004】 特に、市場にある画像機器 (例えば、レーザープリンタ、複写機など)、及びこれら画像機器に電子写真感光体を使用する場合には、電子写真感光体が製造されてから実際に使用されるまで間の長期に渡り保管されたり、輸送中に高温さらされるなどにおけるさまざまな環境下において経時変化がないことを保証する必要がある。

【0005】 また、これら電子写真装置において装置の保守が便利であることから、感光ドラム及び必要に応じてクリーニング手段、帯電手段、現像手段などの消耗部品が一体となった交換カートリッジ (ユニット) が用いられる。この場合、帯電部材、クリーニング部材などが感光体に直接接触したまま出荷されるがクリーニング部材、帯電部材そのもの及びこれら部材に含まれる物質の作用により電子写真感光体表面層より結晶析出が起り易い。しかし、ブタジエン系電荷輸送材料は結晶が析出しにくいという利点のため電子写真感光体の電荷輸送材料として用いられてきた。

【0006】 一方、繰り返し使用される感光体にあつては表面層には、帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニングなどのプロセスにより電気的及び機械的外力が直接加えられるため、これらに対する耐久性が要求される。具体的には摩擦による表面の摩耗、キズの発生、また高温下における表面の劣化などに対する耐久性が要求される。また、トナーによる現像及びクリーニングの繰り返しにより表面層へトナーが付着するという問題があり、これに対しては表面層のクリーニング性の向上が求められてきた。

【0007】 上記のような表面層に要求される特性を満たすため、例えば、バインダ樹脂の種類及び分子量の選

20

30

40

50

3

定、など種々の方法が検討されている。

【0008】しかし、電荷輸送材料の結晶析出が発生せず、かつ摩耗及び傷に対しても充分なものは得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の要求に答える電子写真感光体を提供しようとするものである。すなわち、本発明の解決しようとする課題は、長期の保存に対して画質の劣化がなく、表面層の摩耗を減少させ、クリーニング性、摩耗やキズに対する耐久性を有し、かつ繰り返しの電子写真プロセスにおいて常に高品位の画像が得られる電子写真感光体、この電子写真感光体を有する電子写真装置及び電子写真装置ユニットを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光体の表面層が無機化合物粒子及びプタジエン系電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0011】また、本発明は、表面層が無機化合物粒子及びプタジエン系電荷輸送材料を含有する電子写真感光体と、該感光体を帯電させる帯電手段と、帯電した該感光体に対し像露光を行ない静電潜像を形成する像露光手段と、静電潜像の形成された該感光体に対しトナーで現像する現像手段を有することを特徴とする電子写真装置

4

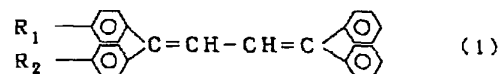
及び電子写真装置ユニットである。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のプタジエン系電荷輸送材料は結晶しにくい性質があり、これを表面層に含有させることにより、環境や経時によらず結晶析出が生じにくい。一方、無機化合物粒子（フィラー）は樹脂に比べ一般に硬度が高くこれを表面層に含有させることにより、摩擦による表面の摩耗及びきずの発生が少なくなる。更に、無機化合物粒子を表面層に含有することにより、表面層で結晶化が生じたとしてもフィラーが結晶核となり微小な結晶しか析出せず画像欠陥となりにくい。プタジエン系電荷輸送材料と無機化合物粒子の両方を含有することにより結晶析出がなく、摩耗やキズも生じにくい電子写真感光体が得られる。プタジエン系電荷輸送材料の例としては、次の一般式で示されるものが特に有効である。

【0014】

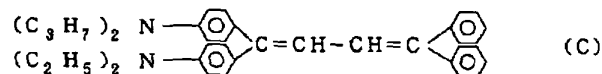
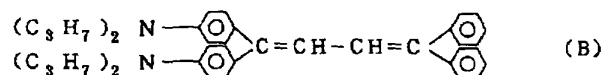
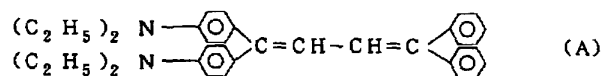
【化3】



一般式（1）において、 R_1 及び R_2 はアルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミノ基を示す。特に良好なものとしては下記式（A）、（B）及び（C）で示されるものである。

【0015】

【化4】



【0016】電荷輸送材料としてはプタジエン系のものを単独で用いてもよいが、他の電荷輸送材料と混合して用いることもできる。混合する電荷輸送材料の例としては、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物などが挙げられる。

【0017】無機化合物粒子の材料としては硬度が高く、バインダ樹脂に分散しやすいものがよく、例としては酸化珪素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物；硫酸バリウム、硫酸カルシウムなど金属硫化物；窒化珪素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物が挙げられる。特に良好なものとしては酸化珪素及び酸化チタンが挙げられる。酸化チタンは硬度が高く、分散性が良好であり、酸化珪素は硬度が高く、光透過性が特に

良好である。これらの1種類単独、または2種類以上を混合して用いてもよい。また上記以外の減摩剤、潤滑剤と混合してもよい。

【0018】本発明の無機化合物粒子は上記の材料例に限られるものではない。

【0019】無機化合物粒子の平均粒径は表面層の膜厚の1/3以下で、かつ0.02μm～5.0μm、更には0.07μm～2.0μmの微粒子が好ましい。

【0020】更に、必要に応じてバインダ樹脂を添加する。バインダ樹脂の例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などの熱可塑性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂；光硬化樹脂などが挙げられる。

5

【0021】バインダ樹脂に対する電荷輸送材料の比率はバインダ樹脂及び電荷輸送材料の種類にもよるが、一般的に20～70重量%特に好ましくは30～65重量%である。電荷輸送材料の比率が少ないと十分な感度が得られない。また、電荷輸送材料の比率が多過ぎると表面層の強度が低下し傷つき易くなる。表面層における無機化合物粒子の比率は無機化合物粒子の種類、感光層の構成によって適時選択されるが、添加量が多いと光の透過率が低下し感度が低下したり、像露光の光が散乱して画像ににじみが生じるなどの弊害が生じる。また、添加量が少ないと摩耗し易く本発明の効果が十分得られない。表面層に対して一般に0.5重量%～30重量%、特に好ましくは0.5重量%～15重量%である。

【0022】更に、必要に応じた添加剤、例えば分散助剤、シリコンオイル、レベリング剤、金属石けん、シランカップリング剤などを加えてもよい。

【0023】本発明の表面層を形成するにあたっては、一般に電荷輸送材料、バインダ樹脂に溶媒を加え塗布液を作成し、これを塗布手段により塗布し感光体を形成する。このときに用いる溶媒としてはバインダ樹脂、電荷輸送材料に対する溶解性が良好でかつ、無機化合物粒子の分散性が良好なものを選定する。特に良好な例としては、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；トルエン、ベンゼンの炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

【0024】本発明の電子写真感光体の表面層を作成するための塗布液の調合方法としては、無機化合物粒子、電荷輸送材料及びバインダ樹脂を溶媒と共に同時に分散してもよい。また、無機化合物粒子及びバインダ樹脂をあらかじめ分散した分散液を作成し、あらかじめバインダ樹脂及び電荷輸送材料を溶解した液に混合して塗布液を作成してもよい。本発明に用いる電子写真感光体用塗布液、または無機化合物粒子分散液の作成にあたっては単なる攪拌混合でもよいが、必要に応じて、ボールミル、ロールミル、サンドミル、高圧ホモジナイザーなどの分散手段を用いてもよい。分散粒径は小さい方が画像露光時の散乱が少なく良好な画像が得られる。

【0025】本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体の材質の例としては、アルミニウム、銅、ニッケル、銀などの金属またはこれらの合金；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズなどの導電性金属酸化物；カーボンファイバ、カーボンブラックまたはグラファイト粉末と樹脂を混合成形したものなどが挙げられる。

【0026】更に、支持体上の欠陥の被覆、支持体の保護のため支持体上に導電層を設けることも可能である。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀などの金属粉

6

体；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズなどの導電性金属酸化物；ポリピロール、ポリアニリン、高分子電解質などの高分子導電材；カーボンファイバ、カーボンブラック、グラファイト粉末；またはこれら導電性物質で表面を被覆した導電性粉体などの導電性物質を、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などの熱可塑性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂；光硬化樹脂などのバインダ樹脂に分散したもの、更に必要に応じた添加剤を加えたものを支持体上に塗布したものが挙げられる。

【0027】本発明の電子写真感光体の表面層の例としては、単一層構造のものでは感光層が表面層となることが可能であるが、特に有効な例としては電荷発生層上に電荷輸送層を設けた機能分離した積層感光体の電荷輸送層が表面層となる。また、感光層上に保護層を設けた感光体では保護層が表面層となる。

【0028】積層構造感光体の電荷発生層用材料としては、例えばスターンレッド、クロロダイアムブルーなどのアゾ顔料；銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン顔料；アントランスロンなどのキノロン顔料；ペリレン顔料、インジゴ顔料などの電荷発生材料を、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルベンゼン樹脂などの熱可塑性樹脂；ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化樹脂などのバインダ樹脂に分散したものが挙げられ、適当な溶媒に分散し塗布したものが挙げられる。更に必要に応じた添加剤を加えることも可能である。

【0029】本発明で用いられる塗布方法としては、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ロールコート塗布法、グラビアコート塗布法などが適応できる。

【0030】図2に本発明の電子写真感光体を用いた転写式電子写真装置の構成概略例を示した。図において4は本発明のドラム型感光体であり軸4aを中心に所定の周速度で回転駆動される。該感光体は回転過程で帯電手段5でその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部6にて不図示の露光手段により光像露光L（スリット露光、レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されてゆく。その静電潜像は現像手段7でトナーで現像されそのトナー現像像が転写手段8により不図示の給紙部から感光体4と転写手段8との間に感光体4の回転と同期し取り出されて給紙された転写材12の面に順次転写されていく。像転写された転写材12は感光体面から分離されて定着手段11へと導入されて複写物として機外へプリントアウトされる。

【0031】転写後の感光体4の表面はクリーニング手

7

段 9 により転写残りのトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段 10 により除電処理されて繰り返し像形成に使用される。

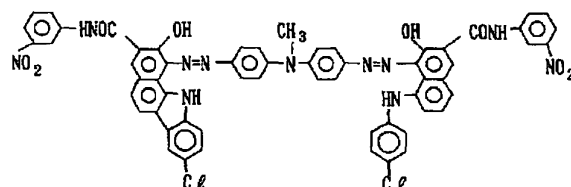
【0032】感光体 4 の均一帯電手段としては、コロナ帯電装置が一般に使用される。また、転写手段としてもコロナ帯電装置が一般に使用される。電子写真装置として、上記の感光体、帯電手段、現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち複数のものを装置ユニット（一般にこの装置ユニットをカートリッジと言っている）として一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して脱着自在に構成してもよい。例えば、感光体 4 と帯電手段 5、現像手段 7 及びクリーニング手段 9 を一体化しひとつの装置ユニットとし装置本体のレールなどの案内手段を用いて脱着自在に構成してもよい。

【0033】像露光は複写機として使用する場合は原稿よりの反射光、プリンタとして利用する場合はレーザービームの走査、電気信号により駆動された LED アレイ、液晶シャッターアレイなどの例が挙げられる。

【0034】本発明の電子写真感光体は複写機、レーザープリンタ、LED プリンタ、液晶シャッタープリンタなどの電子写真装置一般及びそれに用いる感光ドラムに適用できる。

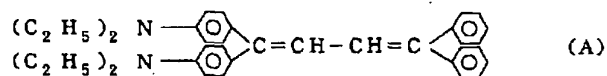
【0035】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて本発明を更に詳



ポリビニルブチラール樹脂（BX-1、積水化学工業製）200 重量部及びシクロヘキサノン 5000 重量部を $\phi 1\text{ mm}$ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で 24 時間分散し、更にテトラヒドロフラン 5000 重量部を加え電荷発生層用塗布液を調製した。更に、この液を遠心分離機（7000 rpm、30 分）でビーズかす、ごみなどを取り除いた。前述の中間層塗布済シリンダ上に上記電荷発生層用塗布液を浸漬塗布し、85℃で 7 分乾燥した。電荷発生層の膜厚は 0.15 μm であった。

【0040】次に、無機化合物粒子分散液の作成工程と



ポリカーボネート樹脂 800 重量部及び前記無機化合物粒子分散液 500 重量部を、モノクロロベンゼン 5000 重量部及びジクロロメタン 3000 重量部に溶解混合し、電荷輸送層用塗布液を調製した。固形分中の無機化合物粒子比率は 5 重量%とした。この液を前記電荷発生層塗布済アルミニウムシリンダ上に浸漬塗布し、130℃で 50 分乾燥した。電荷輸送層の膜厚は 25 μm であ

8

しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

（実施例 1）導電層塗布工程として、10%の酸化アンチモンを含有する酸化錫で被覆した導電性酸化チタン 2000 重量部、フェノール樹脂 2500 重量部、メチルセルソルブ 2000 重量部及びメタノール 500 重量部を、 $\phi 1\text{ mm}$ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で 2 時間分散して導電層用塗布液を調製した。

【0036】アルミニウムシリンダ上に上記塗布液を浸漬塗布した後、乾燥装置により 160℃で 25 分乾燥した。導電層の膜厚は 20 μm であった。

【0037】次に、中間層塗布工程として、再沈精製した N-メトキシメチル化ナイロン 61000 重量部及び 6.12.66.610 共重合ナイロン 250 重量部を、メタノール 5000 重量部及びブタノール 5000 重量部の混合溶媒に溶解し、中間層用塗布液を調製した。前述の導電層塗布済アルミニウムシリンダ上に更に上記塗布液を浸漬塗布し、乾燥装置により 95℃で 7 分乾燥した。中間層の膜厚は 0.70 μm であった。

【0038】次に、電荷発生層の塗布工程として、下記のアゾ顔料 400 重量部、

【0039】

【化 5】

して、シリカ粉末 200 重量部、ポリカーボネート樹脂（ユーピロン、三菱ガス化学製）200 重量部及びモノクロロベンゼン 600 重量部を十分に混合した後、 $\phi 1\text{ mm}$ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で 4 時間分散して無機化合物粒子分散液を作成した。

【0041】次に下記式（A）で示されるブタジエン化合物 1000 重量部、

【0042】

【化 6】

った。

【0043】この電子写真感光体を市販のレーザープリンタ（LBP-SX：キャノン製）用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない

9

表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

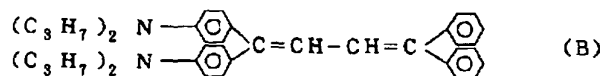
【0044】(実施例 2) 表面層中の無機化合物粒子の含有率が 0.5 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層への摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0045】(実施例 3) 表面層中の無機化合物粒子の含有率が 30 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は多少のにじみはあるが画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0046】(実施例 4) 表面層中の無機化合物粒子を酸化チタンに代え、含有率が 1.5 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0047】(実施例 5) 表面層中の無機化合物粒子を酸化チタンに代え、含有率が 0.5 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0048】(実施例 6) 表面層中の無機化合物粒子を



【0053】(実施例 10) 表面層中の電荷輸送材料の

10

アルミナに代え、含有率が 0.5 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0049】(実施例 7) 表面層中の無機化合物粒子を硫酸バリウムに代え、含有率を 2.0 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0050】(実施例 8) 表面層中の無機化合物粒子を窒化珪素に代え、含有率を 0.5 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

【0051】(実施例 9) 表面層中の電荷輸送材料の種類を下記式 (B) で示される化合物に代え、表面層中の無機化合物粒子の含有率が 15 重量%となるようにした以外実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例 1 と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ (LBP-SX: キヤノン製) 用のカートリッジに取り付け 45℃、80%の高温高湿下において 30 日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000 枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表 1 に示した。

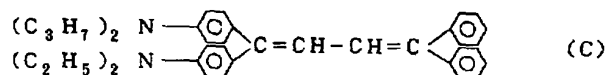
【0052】

【化 7】

種類を下記式 (C) で示される化合物に代えた以外実施

11

例1と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例1と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ(LBP-SX:キャノン製)用のカートリッジに取り付け45℃、80%の高温高湿下において30日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力



【0055】(比較例1)表面層中の無機化合物粒子を添加しなかった以外実施例1と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例1と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ(LBP-SX:キャノン製)用のカートリッジに取り付け45℃、80%の高温高湿下において30日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。しかし、4000枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なったが導電層が露出し電荷輸送層は摩耗してなくなっていた。結果を表1に示した。

【0056】(比較例2)表面層中の無機化合物粒子の含有率を0.4重量%とした以外実施例1と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例1と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ(LBP-SX:キャノン製)用のカートリッジに取り付け45℃、80%の高温高湿下において30日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。摩耗量が多く良好な画像を得るには感度不足となった。結果を表1に示した。

【0057】(比較例3)表面層中の無機化合物粒子の含有率を35重量%とした以外実施例1と同様に電子写真感光体を作成した。更に、実施例1と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ(LBP-SX:

12

を行なった。結果は画像欠陥のない高品位の画像が得られた。更に、4000枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表1に示した。

【0054】

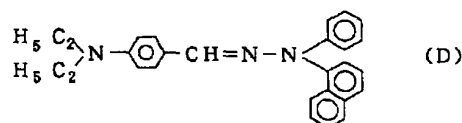
【化8】

キャノン製)用のカートリッジに取り付け45℃、80%の高温高湿下において30日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。結果は画像ににじみがありプリンタとして実用的な画像は得られなかった。

【0058】(比較例4)表面層中の電荷輸送物質を下記式(D)で示されるヒドラゾン系化合物に代えた以外実施例1と同様に電子写真感光体を作成した。

【0059】

【化9】



更に、実施例1と同様にこの電子写真感光体を市販のレーザープリンタ(LBP-SX:キャノン製)用のカートリッジに取り付け45℃、80%の高温高湿下において30日間保存した後、レーザープリンタ本体に取り付け画像の出力を行なった。感光ドラム表面に結晶析出が見られ、画像出力の結果は画像欠陥(黒ボチ)の発生があり、高品位の画像が得られなかった。更に、4000枚連続して画像の出力を行ない表面層の摩耗量の測定を行なった。結果を表1に示した。

【0060】

【表1】

表 1

	表面層の無機化合物 粒子の種類	平均粒径 (μm)	電荷輸 送材料 の種類	表面層の無機化 合物粒子含有率 (重量%)	高温高湿環境 30日保存後画像	4000枚の繰 返しの摩耗量 (μm)
実施例1	シリカ (SiO_2)	約0.5	(A)	5.0	良好	5.2
実施例2	シリカ (SiO_2)	約0.5		0.5	良好	18.7
実施例3	シリカ (SiO_2)	約0.5		30.0	良好であるが 多少にじむ	2.3
実施例4	酸化チタン (TiO_2)	約0.1		1.5	良好	7.5
実施例5	酸化チタン (TiO_2)	約0.1		0.5	良好	17.5
実施例6	アルミナ (Al_2O_3)	約0.3		0.5	良好	13.6
実施例7	硫酸バリウム (BaSO_4)	約0.4		2.0	良好	7.3
実施例8	窒化珪素 (Si_3N_4)	約0.1		0.5	良好	13.6
実施例9	シリカ (SiO_2)	約0.5	(B)	15.0	良好	8.3
実施例10	シリカ (SiO_2)	約0.5	(C)	5.0	良好	14.7
比較例1	無添加		(A)	0.0	良好	導電層が露出 している。
比較例2	シリカ (SiO_2)	約0.5		0.4	良好	20.2
比較例3	シリカ (SiO_2)	約0.5		35	にじみあり	
比較例4	シリカ (SiO_2)	約0.5	(D)	5.0	黒ボチ多数(結 晶析出あり)	5.2

【0061】実施例1～10の結果より表面層に無機化合物粒子及びブタジエン系電荷輸送材料を含有させた電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスの繰り返しに対しても感光体表面の摩耗が少なく、初期においても4000枚目においても画像欠陥のない高品位の画像が得られた。また、長期の保存においても経時劣化がない。

【0062】一方、比較例1の結果では、表面層に無機化合物粒子を含有していない電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスの繰り返しに対して感光体表面の摩耗が大きく、4000枚目においては良好な画像が得られなかった。また、繰り返しの使用に対して感光体表面にトナーの付着を生じたり、感光体上に傷が生じ画像劣化をきたした。

【0063】比較例2のように金属酸化物微粒子含有量が0.5重量%未満では本発明の効果が十分ではなく、摩耗量が大き過ぎて4000枚目においては良好な画像が得られなかった。

【0064】比較例3のように金属酸化物微粒子含有量が30重量%を越えると画像がにじんで良好な画像が得られなかった。

【0065】比較例4のようにブタジエン系の電荷輸送材料を含有していない場合は、長期の保存により結晶析出、更に画像欠陥の発生が見られた。

【0066】

【発明の効果】以上から明らかなように、

(1) 表面層に無機化合物粒子(特に金属酸化物、金属硫化物、または金属窒化物)、及びブタジエン系電荷輸送材料を含有することにより、繰り返しの使用に対しての耐久性に優れ、経時変化による画質劣化の少ない優れ

た電子写真感光体が得られる。

【0067】(2) 更に、表面層に含有される無機化合物粒子が、酸化珪素及びまたは酸化チタンで、酸化珪素及びまたは酸化チタンの含有量が0.5重量%以上30重量%以下である場合は画像性、耐摩耗性とも良好であった。

【0068】(3) 本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置、及び電子写真感光装置用カートリッジは繰り返しの使用に対しての耐久性に優れ、経時変化による画質劣化が少ない。

【図面の簡単な説明】

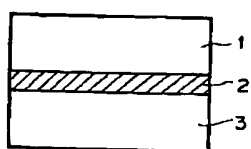
【図1】電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体の構成例である。

【図2】本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 電荷輸送層
- 2 電荷発生層
- 3 支持体
- 4 ドラム型感光体
- 5 帯電手段
- 6 露光部
- 7 現像手段
- 8 転写手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光手段
- 11 定着手段
- 12 転写材
- L 像露光

【図1】



【図2】

